

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 386 357**

51 Int. Cl.:
C08F 10/00 (2006.01)
C08F 10/02 (2006.01)
C08F 2/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **05732744 .7**
96 Fecha de presentación: **05.04.2005**
97 Número de publicación de la solicitud: **1732957**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **20.12.2006**

54 Título: **Procedimiento para controlar la polimerización de olefinas**

30 Prioridad:
07.04.2004 US 560230 P

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
17.08.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
17.08.2012

73 Titular/es:
**UNION CARBIDE CHEMICALS & PLASTICS
TECHNOLOGY LLC
39 OLD RIDGEBURY ROAD
DANBURY, CT 06817-0001, US**

72 Inventor/es:
**DAVIS, Mark B. y
MADDEN, James D.**

74 Agente/Representante:
de Elzaburu Márquez, Alberto

ES 2 386 357 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para controlar la polimerización de olefinas.

5 El término "bimodal" tal como se aplica a resinas de poliolefinas significa normalmente que la resina tiene dos intervalos diferenciados de peso molecular o de densidad, que pueden impartir propiedades deseadas al producto en una amplia diversidad. Originariamente, las resinas bimodales se preparaban en dos reactores o cámaras de
 10 reacción separadas -es decir, un producto con un primer peso molecular se trasladaba directamente desde la zona de reacción en la que se había preparado y se introducía en una zona de reacción que tenía condiciones para preparar una resina de diferente peso molecular, en la que se preparaba más resina. Así, las dos resinas están mezcladas o, en algunos casos, incluso están presentes en las mismas partículas. Los procesos en dos etapas son
 15 difíciles de controlar y, quizás lo más importante, tienen una importante desventaja porque se requieren para su preparación dos reactores, o al menos dos zonas de reacción. Por otro lado, con frecuencia los productos no están mezclados de forma homogénea puesto que al menos parte de las partículas son en su totalidad de un modo o de otro. Por tanto, es deseable encontrar medios para preparar poliolefinas bimodales homogéneas en un único reactor.

15 Una técnica para la preparación de poliolefinas bimodales en un único reactor ha sido emplear un sistema de catalizador mixto, en el que un componente catalizador produce principalmente un producto de bajo peso molecular (LMW) y el otro componente catalizador produce principalmente un producto de alto peso molecular (HMW) debido a la diferente cinética de terminación y/o de transferencia de cadenas. Incluyendo ambos componentes catalizadores en la misma composición de catalizador, se puede producir un producto bimodal. Los modos de peso molecular del
 20 producto están mezclados íntimamente, proporcionando un producto de resina que está relativamente exento de geles cuando se compara con productos similares preparados en procedimientos de reactores por etapas o mediante la mezcla de dos resinas unimodales diferentes.

Controlar la relación de los componentes en el producto bimodal es un problema de fabricación significativo. Las propiedades de resinas bimodales son con frecuencia sensibles al fraccionamiento de los componentes. Por ejemplo, en la fabricación de una película de alta densidad y alto peso molecular, conseguir las especificaciones
 25 requeridas requiere el control del fraccionamiento de componentes en un margen de aproximadamente el 2 por ciento del valor de consigna.

El porcentaje en peso, o "fraccionamiento" de HMW o alta densidad ("HD") en el producto total que incluye componentes LMW o de baja densidad ("LD") en una resina bimodal preparada en un único reactor es fundamentalmente una función de la cantidad relativa de cada tipo de catalizador en el sistema de catalizador.
 30 Aunque en teoría se podría generar y usar un sistema de catalizador que contuviera cantidades apropiadas de cada uno de los catalizadores para producir el fraccionamiento deseado en un caso particular, en la práctica, el uso de dicho sistema sería dificultoso, puesto que las productividades relativas de los componentes del catalizador pueden cambiar con la variación en las condiciones del reactor o niveles de venenos.

35 Una técnica para cambiar las propiedades de flujo de una resina bimodal es cambiar el fraccionamiento de componentes de la resina, o fracción en peso del componente HMW en el producto. Modificando las cantidades relativas de componentes HMW y LMW en la resina se pueden cambiar también las propiedades de flujo. Desafortunadamente, en algunos casos, cambiar el fraccionamiento afecta a más de una variable. En algunos productos, el cambio del fraccionamiento de HMW en un pequeño porcentaje puede afectar de forma significativa tanto al índice de fluidez de la resina como a la MFR.

40 Un procedimiento para cambiar el fraccionamiento de componentes de una resina bimodal es añadir un veneno selectivo (CO₂ o H₂O) al reactor. Con este procedimiento, se modifica el índice de fluidez alterando el fraccionamiento de polímero. Desafortunadamente, la MFR del polímero cambia con variaciones significativas del índice de fluidez.

45 Otro ejemplo para cambiar el fraccionamiento de componentes usa un catalizador de corte. El catalizador principal es un material bimetalico que constituye un producto bimodal. Para controlar el fraccionamiento del polímero, se alimenta una pequeña cantidad de catalizador que produce un bajo peso molecular de forma independiente de la alimentación de catalizador principal; este "catalizador de corte" se ajusta para conseguir el fraccionamiento apropiado de producto. Este procedimiento controla el fraccionamiento del polímero. El índice de fluidez y la MFR cambian en base al cambio en el fraccionamiento, pero el control independiente de los dos no es posible únicamente
 50 con el catalizador de corte. Por otro lado, los tiempos de respuesta del reactor a los cambios de catalizador son relativamente prolongados con respecto a los cambios en el gas del reactor. Cambiar la composición de catalizador, debido a su baja velocidad de alimentación es un proceso más lento; reemplazar las existencias de catalizador existentes en un reactor por uno nuevo supone un tiempo significativo. Además, alimentar una corriente de catalizador de un componente puro a un reactor que usa catalizador bimetalico origina posiblemente una mezcla
 55 producto menos homogénea. Las partículas de resina bimodales están combinadas con una pequeña cantidad de partículas de resina unimodales (normalmente de bajo peso molecular) que se prepararon a partir del catalizador de corte. Desafortunadamente, las partículas de bajo peso molecular no se mezclan bien con las partículas de resina bimodales de menor índice de fluidez en masa fundida. Esta falta de mezcla adecuada puede afectar a las propiedades del producto. Por ejemplo, aunque se prepare una película a partir de resina bimodal, partículas de

resina mezcladas de forma no adecuada pueden dar lugar a la formación de geles.

Debido a que con frecuencia se desea controlar tanto el índice de fluidez como la MFR en un proceso de polimerización multisitio, es necesaria una técnica que permita el control independiente de cada una de estas propiedades.

- 5 La Fig. 1 es una representación solapada de cromatografía de exclusión molecular de los polímeros obtenidos en los Experimentos 6 y 7 del Ejemplo 3.

La Fig. 2 es una representación solapada de cromatografía de exclusión molecular de los polímeros obtenidos en los Experimentos 8 y 9 del Ejemplo 4.

- 10 En la siguiente descripción, todos los números divulgados en el presente documento son valores aproximados, independientemente de si se usa en conexión con los mismos la palabra "aproximado". Estos pueden variar en un 1 por ciento, 2 por ciento, 5 por ciento o, algunas veces, en un 10 a 20 por ciento. Siempre que se divulgue un intervalo numérico con un límite inferior, R^L y un límite superior, R^U , se divulga de forma específica cualquier número que esté dentro del intervalo. En particular, los números siguientes en el intervalo se divulgan de forma específica: $R=R^L + k*(R^U - R^L)$, donde k es una variable que varía de 1 por ciento a 100 por ciento con un incremento de 1 por ciento, es decir, k es 1 por ciento, 2 por ciento, 3 por ciento, 4 por ciento, 5 por ciento, ..., 50 por ciento, 51 por ciento, 52 por ciento, ..., 95 por ciento, 96 por ciento, 97 por ciento, 98 por ciento, 99 por ciento o 100 por ciento. Por otro lado, cualquier intervalo numérico definido por dos números R como los definidos antes también está divulgados de forma específica.

- 20 Todas las referencias en el presente documento a elementos o metales que pertenecen a un cierto Grupo se refieren a la Tabla Periódica de Elementos publicada y con los derechos reservados de CRC Press, Inc., 1989. Además, toda referencia a Grupo o Grupos se hará al Grupo o Grupos que se reflejan en esta Tabla Periódica de Elementos usando el sistema IUPAC para la numeración de los grupos.

- 25 El término "polímero" tal como se usa en el presente documento se refiere a un compuesto macromolecular preparado polimerizando monómeros del mismo o de diferente tipo. Un polímero se refiere a homopolímeros, copolímeros, terpolímeros, interpolímeros y así sucesivamente. El término "interpolímero" usado en el presente documento se refiere a polímeros preparados mediante la polimerización de al menos dos tipos de monómeros o comonómeros. Estos incluyen, aunque sin quedar limitado a los mismos, copolímeros (que normalmente hace referencia a polímeros preparados a partir de dos monómeros o comonómeros diferentes), terpolímeros (que normalmente hace referencia a polímeros preparados a partir de tres tipos diferentes de monómeros o comonómeros) y tetrapolímeros (que normalmente hace referencia a polímeros preparados a partir de cuatro tipos diferentes de monómeros o comonómeros). El término "monómero" o "comonómero" se refiere a cualquier compuesto con un resto polimerizable que se añade a un reactor con el fin de producir un polímero. "Polímero catalizado por metaloceno" usado en el presente documento, se refiere a cualquier polímero que se prepara en presencia de un catalizador metalocénico o un catalizador de geometría restringida. El término "metaloceno" tal como se usa en el presente documento, se refiere a un compuesto que contiene metal que tiene al menos un grupo ciclopentadienilo sustituido o no sustituido unido al metal.

- 40 Realizaciones de la invención proporcionan un procedimiento para la preparación de poliolefinas con valores deseados de índice de fluidez en mas fundida y de velocidad de flujo del fundido que comprende poner en contacto uno o más monómeros olefínicos en un único reactor que contiene un sistema de catalizador bicomponente que comprende un primer componente catalizador y un segundo componente catalizador, caracterizados cada uno por una productividad de catalizador y una respuesta al agente de transferencia de cadena; estando caracterizado el único reactor por una concentración de agente de transferencia de cadena y una temperatura; teniendo la productividad del segundo componente catalizador una dependencia de la temperatura sustancialmente diferente de la del primer componente catalizador, tal como se expresa por una relación diferencial de productividad, Δ_p , de al menos 5, estando definida Δ_p como sigue:

$$\Delta_p = \frac{\rho_2^{90^\circ\text{C}} - \rho_2^{70^\circ\text{C}}}{\rho_1^{90^\circ\text{C}} - \rho_1^{70^\circ\text{C}}}$$

- 45 donde $\rho_2^{90^\circ\text{C}}$ es la productividad del catalizador del segundo componente catalizador a 90 °C, $\rho_2^{70^\circ\text{C}}$ es la productividad del catalizador del segundo componente catalizador a 70 °C, $\rho_1^{90^\circ\text{C}}$ es la productividad del catalizador del primer componente catalizador a 90 °C, y $\rho_1^{70^\circ\text{C}}$ es la productividad del catalizador del primer componente catalizador a 70 °C;

la respuesta al agente de transferencia de cadena del segundo componente catalizador que tiene una sensibilidad sustancialmente diferente de la del primer componente catalizador; estando caracterizada la diferencia en la respuesta al agente de transferencia de cadena de los dos componentes del catalizador por una relación diferencial de respuesta, Δ_H , de al menos 5 y que se define como sigue:

$$\Delta_H = \frac{MW_2^{[H]1} - MW_2^{[H]2}}{MW_1^{[H]1} - MW_1^{[H]2}}$$

donde $MW_2^{[H]1}$ es el peso molecular del polímero producido por el segundo componente catalizador a una concentración de agente de transferencia de cadena de $[H]_1$, $MW_2^{[H]2}$ es el peso molecular del polímero producido por el segundo componente catalizador a una concentración de agente de transferencia de cadena de $[H]_2$, $MW_1^{[H]1}$ es el peso molecular del polímero producido por el primer componente catalizador a una concentración de agente de transferencia de cadena de $[H]_1$, $MW_1^{[H]2}$ es el peso molecular del polímero producido por el primer componente catalizador a una concentración de agente de transferencia de cadena de $[H]_2$, y $[H]_2$ es tres veces $[H]_1$

efectuar la polimerización de los monómeros olefínicos para producir un polímero de olefina caracterizado por un índice de fluidez en masa fundida I_2 y una relación de fluidez en masa fundida, I_{21}/I_2 ; y

- 10 ajustar la temperatura de reacción y la concentración de agente de transferencia de cadena de una forma coordinada para conseguir el índice de fluidez en masa fundida y la relación de fluidez en masa fundida objetivo, donde el agente de transferencia de cadena es hidrógeno.

En algunas realizaciones, el primer catalizador es un catalizador de alto peso molecular y el segundo catalizador es un catalizador de bajo peso molecular. De forma alternativa, el primer catalizador es un catalizador de bajo peso molecular y el segundo catalizador es un catalizador de alto peso molecular

Un catalizador de alto peso molecular y un catalizador de bajo peso molecular se determinan uno con respecto al otro. No se puede saber si un catalizador tiene un alto peso molecular o un bajo peso molecular hasta que se seleccione el otro catalizador. Por tanto, los términos “alto peso molecular” y “bajo peso molecular” usados en el presente documento cuando se hace referencia a un catalizador son términos meramente relativos y no comprenden ningún valor absoluto con respecto al peso molecular de un polímero. Después de seleccionar una pareja de catalizadores, se puede determinar fácilmente cuál es el catalizador de alto peso molecular por el siguiente procedimiento: 1) seleccionar al menos un monómero que se pueda polimerizar por los catalizadores elegidos; 2) preparar un polímero a partir del monómero o monómeros seleccionados en un único reactor que contenga uno de los catalizadores seleccionados en condiciones de polimerización previamente seleccionadas; 3) preparar otro polímero a partir del monómero o monómeros seleccionados en un único reactor que contenga el otro catalizador sustancialmente en las mismas condiciones de polimerización; y 4) medir el índice de fluidez en masa fundida I_2 para los interpolímeros respectivos. El catalizador que proporciona un menor I_2 es el catalizador de mayor peso molecular. Al contrario, el catalizador que proporciona un mayor I_2 es el catalizador de menor peso molecular. Usando esta metodología, es posible clasificar una pluralidad de catalizadores en base al peso molecular de los polímeros que éstos pueden producir sustancialmente bajo las mismas condiciones. Como tal, se pueden seleccionar tres, cuatro, cinco, seis o más catalizadores de acuerdo con su capacidad de peso molecular y el uso de estos catalizadores de forma simultánea en un único reactor de polimerización para producir polímeros con estructuras y propiedades adaptadas.

En algunas realizaciones, los catalizadores de alto peso molecular y los catalizadores de bajo peso molecular se seleccionan de forma tal que tengan una productividad y respuestas al agente de transferencia de cadena sustancialmente diferentes. En otras palabras, bajo sustancialmente las mismas condiciones estos reaccionan de forma diferente a un intervalo de temperatura y/o a la adición del agente de transferencia de cadena al sistema.

Debido a las diferencias intrínsecas de peso molecular en el polímero producido por los catalizadores de alto y bajo peso molecular elegidos, el polímero producido por los dos catalizadores en un reactor sencillo tiene una fracción de alto peso molecular y una fracción de bajo peso molecular. Dicho fenómeno se denomina en el presente documento en lo sucesivo como “fraccionamiento del polímero”. Fraccionamiento del polímero se define como la fracción de peso del componente de polímero de alto peso molecular en un polímero con dicho fraccionamiento. La fracción relativa del componente de alto peso molecular se puede medir por la técnica de deconvolución de un pico de una cromatografía de exclusión molecular (“GPC”). Una característica del proceso descrito en el presente documento es que el fraccionamiento del polímero se puede variar de 0 a 100 por ciento ajustando la relación de catalizador de alto peso molecular a catalizador de bajo peso molecular. Debido a que cualquiera de los dos catalizadores puede presentar diferente eficiencia catalítica para un conjunto dado de condiciones del proceso de polimerización, el fraccionamiento del polímero no puede corresponderse directamente con la relación molar de los dos catalizadores.

Debido a la compleja dependencia de las propiedades de fusión/fluidez sobre la posición y forma de la distribución de peso molecular del polímero, el procedimiento para preparar un polímero con un índice de fluidez en masa fundida y velocidad de flujo del fundido objetivos requiere más de una variable. En base a la productividad del catalizador y a la reacción con el agente de transferencia de cadena, se usan una temperatura y una cantidad de agente de transferencia de cadena en un esquema coordinado con el objetivo de índice de fluidez en masa fundida y relación de fluidez en masa fundida de la resina producida con el sistema de catalizador. Se puede usar cualquier sistema de catalizador en el que los dos componentes de catalizador tengan una dependencia sustancialmente diferente de la temperatura de la productividad y respuestas al agente de transferencia de cadena. El sistema de catalizador puede ser un catalizador de Ziegler-Natta combinado con un catalizador de un solo sitio, dos

catalizadores de Ziegler-Natta o dos catalizadores de un solo sitio. En una realización preferente, el sistema de catalizador está constituido por hasta dos catalizadores de Ziegler-Natta. En una realización preferente, los catalizadores de Ziegler-Natta tienen sitios de catalizador activos para titanio y hafnio.

En general, los componentes de un catalizador de Ziegler-Natta soportado convencional son un alquil aluminio y un compuesto de metal de transición sobre un soporte inerte opcionalmente con un donante de electrones. Algunos de los catalizadores de Ziegler-Natta tradicionales incluyen especies en las que $TiCl_3$ está soportado sobre un catalizador de $TiCl_3$. Se puede usar cualquiera de los componentes de catalizadores de compuestos de metal de transición de Ziegler-Natta heterogéneos convencionales para la producción de poliolefinas. El compuesto puede ser de la fórmula general MR_x donde M es el metal, R es un halógeno o un hidrocarboxilo y X es la valencia del metal. De preferencia, M es un metal del Grupo IVB, VB o VIB, más preferentemente del Grupo IVB y, lo más preferentemente, titanio. De preferencia, R es cloro, bromo, un alcoxi o un fenoxi, más preferentemente cloro o etoxi y, lo más preferentemente, cloro. Ejemplos ilustrativos de los componentes del catalizador de compuesto de metal de transición son $TiCl_4$, $TiBr_4$, $Ti(OC_2H_5)_3Cl$, $Ti(OC_2H_5)Cl_3$, $Ti(OC_4H_9)_3Cl$, $Ti(OC_3H_7)_2Cl_2$, $Ti(OC_6H_{13})_2Cl_2$, $Ti(OC_2H_5)_2Br_2$ y $Ti(OC_{12}H_{25})Cl_3$. Se pueden usar mezclas de los compuestos de metal de transición. No hay restricción en cuando al número de compuestos de metal de transición siempre que esté presente al menos un compuesto de metal de transición. El compuesto de metal de transición está soportado sobre un sólido inerte que no reacciona químicamente con ninguno de los componentes del catalizador heterogéneo u homogéneo. El soporte es preferentemente un compuesto de magnesio. Ejemplos de los compuestos de magnesio que se pueden usar para proporcionar un soporte para el componente catalizador son haluros de magnesio, dialcoximagnesio, haluros de alcoximagnesio, oxihaluros de magnesio, dialquil magnesio, óxido de magnesio, hidróxido de magnesio y carboxilatos de magnesio. El alquil aluminio tiene la fórmula general AlR_3 donde R es un alquilo de 1 a 8 átomos de carbono y cada R puede ser igual o distinto. Ejemplos de alquil aluminio son trimetil aluminio (TMA), trietil aluminio (TEAL) y trisobutil aluminio (TIBAL). El alquil aluminio preferente es TEAL. El donante de electrones es uno cualquiera de los donantes de electrones que son eficaces con catalizadores de Ziegler-Natta soportados convencionales. De forma típica, un donante de electrones es un compuesto de organosilicio. Ejemplos de donantes de electrones son ciclohexil-metildimetoxisilano (CMDS), difenildimetoxisilano (DPMS) e isobutiltrimetoxisilano (IBMS). Otros ejemplos de donantes de electrones se divulgan en los documentos de patente de Estados Unidos números 4.218.399, 4.395.360, 4.328.122, 4.473.660, 4.562.173 y 4.457.562.

En una realización preferente, el catalizador y los procedimientos para su preparación son como se describen en la solicitud de patente de Estados Unidos número 60/523616, en trámite junto con la presente, presentada el 20 de noviembre de 2003. Las composiciones de catalizador comprenden dicloruro de magnesio que tiene soportada sobre el mismo una mezcla de haluros de metales del Grupo 4, en especial, una mezcla de cloruros de titanio y cloruros de hafnio, que se preparan secando por pulverización una solución que comprende un compuesto de magnesio, en especial, dicloruro de magnesio, y la mezcla de los compuestos de metales del Grupo 4, en especial compuestos que contienen haluro en un diluyente primario, en especial un diluyente que comprende uno o más alcoholes C_{2-6} , y a continuación halogenando, preferentemente clorando las partículas sólidas resultantes. Haluros de metales de transición preferentes son una mezcla de tricloruro de titanio (que se puede complejar con $AlCl_3$ si se desea) y tetracloruro de hafnio. Agentes halogenantes preferentes son haluros de organoaluminio, en especial sesquicloruros de alquil aluminio, tal como sesquicloruros de etil aluminio ($Al_2(C_2H_5)_3Cl_3$). Las cantidades relativas de compuesto de magnesio, compuestos de metal de transición y agente halogenante empleadas, así como la identidad del agente halogenante afectan todas al rendimiento relativo de la composición de catalizador resultante.

La relación molar de compuesto de magnesio a compuestos de metal de transición usados varía de forma preferente en el intervalo de 0,5/1 a 10/1, y más preferentemente de 1/1 a 3/1. La relación molar de compuesto de titanio a compuesto de hafnio en las composiciones de precursor de catalizador preferentes varía de forma preferente en el intervalo de 100/1 a 1/20, y más preferentemente de 10/1 a 1/10. Los precursores de catalizador más preferentes comprenden magnesio, titanio y hafnio, en los que la relación molar, $Mg/Ti/Hf$, es $x/1/y$, donde x es un número de 2 a 10, e y es un número mayor de 0 a 10. Dependiendo de las propiedades deseadas del polímero, el intervalo de x e y puede variarse para producir diferentes propiedades de polímero par usos finales particulares.

Diluyentes primarios adecuados usados en el proceso de secado por pulverización incluyen compuestos orgánicos que pueden disolver el compuesto de magnesio y los compuestos de metal de transición usados en la formación de la composición de catalizador. Son especialmente adecuados alcoholes, éteres, (poli)alquilenglicoles, (poli)alquilenglicol éteres, y mezclas de los mismos. Diluyentes primarios preferentes son alcoholes alifáticos C_{2-10} , dialquiléteres C_{2-10} , éteres C_{4-10} cíclicos y mezclas de los mismos. Un diluyente primario preferente es etanol.

Catalizadores de diferentes tipos tienen diferentes productividades. La productividad se mide reduciendo a cenizas una muestra de resina producto y determinando los porcentajes en peso de las cenizas. La ceniza está compuesta esencialmente por el catalizador. La productividad se calcula como las libras de polímero producido por libra de catalizador total consumido. La cantidad de Ti, Mg y Cl en la ceniza se determina por análisis elemental. En algunas realizaciones, la productividad del catalizador varía de 6000 a 15000 para polimerizaciones en suspensión. En otras realizaciones, los catalizadores tienen valores de productividad mayores o menores que este intervalo. Para polimerizaciones en fase gas, algunos catalizadores tienen una productividad que varía de 2000 a 10000. De nuevo, otros catalizadores pueden tener una productividad que esté fuera de este intervalo.

El primer componente catalizador y el segundo componente catalizador están caracterizados por una relación diferencial de productividad, Δ_p , de al menos 5. La relación diferencial de productividad Δ_p se define como sigue:

$$\Delta_p = \frac{\rho_2^{90^\circ\text{C}} - \rho_2^{70^\circ\text{C}}}{\rho_1^{90^\circ\text{C}} - \rho_1^{70^\circ\text{C}}}$$

5 donde $\rho_2^{90^\circ\text{C}}$ es la productividad del catalizador del segundo componente catalizador a 90 °C, $\rho_2^{70^\circ\text{C}}$ es la productividad del catalizador del segundo componente catalizador a 70 °C, $\rho_1^{90^\circ\text{C}}$ es la productividad del catalizador del primer componente catalizador a 90 °C, y $\rho_1^{70^\circ\text{C}}$ es la productividad del catalizador del primer componente catalizador a 70 °C. Esta definición supone que todas las condiciones de polimerización permanecen igual salvo la temperatura. La productividad del primer componente catalizador permanece sustancialmente igual en un intervalo de temperatura de 70 °C a 90 °C. De forma alternativa, la productividad del primer componente catalizador aumenta no más de un 10 por ciento en un intervalo de temperatura de 70 °C a 90 °C, no más de un 20 por ciento, al menos un 30 por ciento, o al menos un 50 por ciento. La productividad del segundo componente catalizador permanece sustancialmente igual en un intervalo de temperatura de 70 °C a 90 °C. De forma alternativa, la productividad del segundo componente catalizador aumenta no más de un 10 por ciento en un intervalo de temperatura de 70 °C a 90 °C, no más de un 20 por ciento, al menos un 30 por ciento, o al menos un 50 por ciento. La productividad del segundo componente catalizador tiene una dependencia de la temperatura sustancialmente diferente de la del primer componente catalizador. El término "sustancialmente diferente" se define por tener un Δ_p de al menos 5, preferentemente al menos 10, más preferentemente al menos 50, o lo más preferentemente al menos 100.

La diferencia en la respuesta al hidrógeno de los dos componentes del catalizador está caracterizada por una relación diferencial de respuesta al hidrógeno, Δ_H , de al menos 5. La Δ_H se define como sigue:

$$20 \quad \Delta_H = \frac{MW_2^{[H]1} - MW_2^{[H]2}}{MW_1^{[H]1} - MW_1^{[H]2}}$$

25 donde $MW_2^{[H]1}$ es el peso molecular del polímero producido por el segundo componente catalizador a una concentración de hidrógeno de $[H]_1$, $MW_2^{[H]2}$ es el peso molecular del polímero producido por el segundo componente catalizador a una concentración de hidrógeno de $[H]_2$, $MW_1^{[H]1}$ es el peso molecular del polímero producido por el primer componente catalizador a una concentración de hidrógeno de $[H]_1$, $MW_1^{[H]2}$ es el peso molecular del polímero producido por el primer componente catalizador a una concentración de hidrógeno de $[H]_2$, y $[H]_2$ es tres veces $[H]_1$. Esta definición supone que todas las condiciones de polimerización permanecen igual salvo la concentración de hidrógeno. El agente de transferencia de cadena es hidrógeno. La concentración de hidrógeno se expresa como una concentración relativa caracterizada como relación molar de hidrógeno a etileno, y $[H]_1$ se caracteriza como una relación molar de hidrógeno a etileno de 0,3. La respuesta al agente de transferencia de cadena del segundo componente catalizador tiene una sensibilidad sustancialmente diferente a la del primer componente catalizador. El término "sustancialmente diferente" se define por tener un Δ_H de al menos 5, preferentemente al menos 10, más preferentemente al menos 50, o lo más preferentemente al menos 100.

La amplia diversidad de catalizadores adecuados que se pueden usar en realizaciones de la invención se lista en la siguiente revisión de composiciones de catalizador útiles en la polimerización de olefinas.

35 Se describen catalizadores bimetalicos por Kissin et al en la patente de Estados Unidos número 6.001.766. Al menos uno de los compuestos de metal de transición usados es un compuesto de ciclopentadienilo, y se dice que la composición de catalizador resultante produce polímero de amplia distribución de peso molecular. La relación de compuesto de ciclopentadienilo (que preferentemente incluye circonio) al otro metal de transición puede variar.

40 Otras patentes diversas propiedad de Mobil Oil Corporation, tales como Mink et al., patente de los Estados Unidos número 5.614.456, Nowlin et al., patente de los Estados Unidos número 5.539.076, Mink et al., patente de los Estados Unidos número 5.525.678, y Mink et al., patente de los Estados Unidos número 5.882.750 describen catalizadores que se dice son útiles para preparar resinas que tienen características bimodales. Mink et al en la patente '678 describen las productividades relativas de dos sitios de catalizadores metálicos. Se dice que se preparan mezclas de resina de bajo y alto peso molecular por un catalizador bimetalico de titanio-circonio; pueden conseguirse diversas densidades y distribuciones de peso molecular usando diferentes condiciones y combinaciones de los catalizadores. La patente '750 de Mink et al., se interesa en controlar la fracción de alto peso molecular de un producto bimodal en un amplio intervalo, usando un componente de metal de transición metalocénico y un componente de metal de transición no metalocénico.

50 Ewen et al., en la patente de los Estados Unidos número 4.937.299, utiliza ambos componentes en la forma de metalocenos que tienen diferentes reactividades; producen un homopolímero y un copolímero de forma simultánea. En la patente de los Estados Unidos número 5.242.876, Shamshoum usa una combinación de un catalizador metalocénico y uno de Ziegler-Natta convencional para obtener una mezcla de polímeros con diferentes propiedades

deseadas. Samuels et al., patente de los Estados Unidos número 4.918.038 usan combinaciones de especies de vanadio y/o óxido de vanadio y circonio. Bergmeister al., en las patentes de los Estados Unidos números 5.648.439 y 5.624.877 describen un sistema de dos catalizadores de cromo para preparar productos de resina multimodales. Benham et al., en la patente de los Estados Unidos número 5.237.025 utilizan un catalizador de cromo y uno de titanio para preparar productos bimodales (col. 8, línea 66); sin embargo, los dos sitios de catalizador están físicamente separados. Véase también Stricklin patente de los Estados Unidos número 4.939.217, que utilizan dos metalocenos diferentes con diferentes constantes de velocidad de terminación; estos no se usan en la misma composición de catalizador por lo que se elimina la posibilidad de partículas sin distribución bimodal. Un sistema de vanadio/circonio se usa por Samuels et al., en la patente de los Estados Unidos número 4.918.038 para obtener una distribución de peso molecular deseada. Se usan metalocenos bimetálicos por Davis, en la patente de los Estados Unidos número 5.442.020.

Una familia de catalizadores metálicos mixtos se describe por Cann et al., en la patente de los Estados Unidos número 5.442.018. Aunque estos se describen para uso en reactores en tándem para la preparación de resinas bimodales, también se pueden usar aquí, como se describe en el presente documento en otro sitio, una realización sería para utilizar dos de los catalizadores biselectivos, que tienen diferentes relaciones de los mismos componentes del catalizador. Un ejemplo de una composición de catalizador bimodal se describe por Cann et al., en la patente de los Estados Unidos número 5.442.018 como un catalizador de metal mixto que comprende un complejo de titanio que es el producto de reacción de un compuesto que contiene titanio en el que el titanio está en el estado de oxidación de +3 o +4, un haluro de magnesio y un primer donante de electrones, y un complejo de vanadio que es un compuesto que contiene vanadio en el que el vanadio está en el estado de oxidación +2, +3, +4 o +5, que opcionalmente se hace reaccionar con un segundo donante de electrones, opcionalmente usado con el modificador(es) y el cocatalizador descrito en el documento (columna 3, líneas 49-68).

Se puede usar cualquiera de las composiciones de catalizador poliselectivas descritas en las patentes antes citadas. Los números de patente se repiten en el presente documento: patentes de los Estados Unidos números. 6.001.766, 5.614.456, 5.539.076, 5.525.678, 5.882.750, 4.937.299, 5.242.876, 5.648.439, 5.624.877, 5.237.025, 4.918.038, 4.939.217, 5.442.018 y 5.442.020. Todas estas patentes divulgan el uso de sistemas de catalizador de varias especies, la mayoría de ellas hace referencia a los catalizadores como bimetálicos, pero también se denominan biselectivos o poliselectivos, porque los metales o especies se eligen para propiedades o funciones seleccionadas particulares. Los metales o especies se pueden elegir para producir diferentes pesos moleculares en las mismas condiciones, o para producir resinas de diferentes densidades, o para que tengan diferentes productividades, quizás con respecto a comonomeros, para que tengan diferentes susceptibilidades a la terminación con hidrógeno, o para otras características o propiedades. Aunque se pueden usar los catalizadores que tienen tres o más de dichas funcionalidades (triselectivos o poliselectivos), se prefiere tener solo dos especies de catalizador en una composición de catalizador dada.

El uso de catalizadores poliselectivos no está limitado a los catalizadores descritos en las patentes antes enumeradas, que no representan una lista exhaustiva de tales catalizadores de polimerización de olefinas conocidos. Se usan dos o más catalizadores poliselectivos como procedimiento para llegar al producto compuesto de un sistema de catalizador. Un catalizador biselectivo es uno que tiene dos tipos diferentes de especies de catalizador de polimerización en la misma composición de catalizador; un catalizador poliselectivo es uno que tiene dos o más tipos diferentes de especies de polimerización en la misma composición de catalizador. Lo más frecuente, esto significa que están presentes dos especies en el mismo soporte. Con menos frecuencia, el propio soporte actúa como una de nuestras especies de catalizador activas y soporta una especie de catalizador diferente. En cualquier caso, puesto que las dos especies están presentes en la misma composición, y polimerizan la olefina(s) de forma simultánea, hay poca o nula posibilidad de que se produzcan partículas de resina que incluyan solo un modo de producto de resina. En una realización preferente, la relación en peso del primer componente catalizador al segundo componente catalizador permanece sustancialmente igual durante el proceso de polimerización. Durante todo el proceso de polimerización no se introduce catalizador de aporte de cualquiera del primer componente catalizador o del segundo componente catalizador.

Para controlar pesos moleculares bimodales se puede usar un procedimiento que emplea dos composiciones de catalizador mezcladas (biselectivo). Por ejemplo, si una mezcla de catalizador biselectivo genera de forma independiente un producto con un fraccionamiento de 70 por ciento de HMW, 30 por ciento de LMW la otra genera un producto con 50 por ciento de HMW, 50 por ciento de LMW, la gama de productos posible para todos los caudales relativos de alimentación de catalizador variaría de 50 a 70 por ciento de HMW, comparado con un intervalo de 0 a 100 por ciento si se usan alimentaciones separadas que producen HMW y LMW. Esta restricción en la gama de productos posibles reduce de forma significativa la sensibilidad del sistema en su conjunto a perturbaciones en los caudales relativos de alimentación de catalizador. En una realización preferente, el polímero comprende no más de 50% en peso de la fracción HMW. En una realización alternativa, el polímero comprende no más de 30% en peso de la fracción HMW. En una realización alternativa el polímero comprende no más de 10% en peso de la fracción HMW

Los caudales de alimentación de las composiciones de catalizador A y B se pueden manipular como respuesta a medidas continuas o intermitentes, o un modelo de proceso, de la propiedad o propiedades del producto deseadas. La relación de la especie de catalizador X a la especie de catalizador Y en una composición de catalizador

biselectivo dada se puede seleccionar para proporcionar una relación específica de producto que tenga la propiedad o valor de la misma, de interés en un conjunto conocido de condiciones de polimerización. Puede hacerse referencia a la composición de catalizador como una que proporcione un contenido predeterminado, o "fraccionamiento" de, por ejemplo, altos pesos moleculares comparados con el producto en conjunto, que puede diferir del peso o relación molar de los componentes metálicos de la composición de catalizador. En una realización preferente, los caudales de alimentación de las composiciones de catalizador A y B permanecen sustancialmente iguales durante la polimerización. En otras palabras, la relación en peso del primer catalizador al segundo catalizador permanecen sustancialmente iguales durante el proceso de polimerización.

En principio, se pueden usar dos composiciones de catalizador biselectivo u otro catalizador poliselectivo cualesquiera, con tal que éstas tengan un grado aceptable de eficacia a la hora de impartir la propiedad o propiedades seleccionadas. De forma típica, estas son bimetálicos o polimetálicos, pero pueden ser biselectivos o poliselectivos por razones diferentes al tipo de sitio de polimerización del metal. Por ejemplo, los componentes del catalizador pueden responder a diferentes promotores o modificadores y/o pueden responder a terminadores de cadena tales como hidrógeno de diferentes formas o en diferentes grados. Se utilizan las ventajas matemáticas de la manipulación de dos parejas diferentes (u otra pluralidad) de sitios de catalizador como se explica con respecto a las ecuaciones descritas en el presente documento.

Algunos catalizadores bimetálicos empleados en el proceso contienen al menos dos metales de transición, uno en forma de un metaloceno y un metal de transición en forma no metalocénica, y tienen una actividad de al menos 1000 g de polímero/g de catalizador o de 50 kg de polímero/g de cada metal de transición. Los catalizadores bimetálicos están exentos de agua.

Debido a la diferente respuesta al agente de transferencia de cadena de cada una de las dos fuentes de metales de transición en el catalizador bimetálico, cada una produce un componente de diferente peso molecular en idénticas condiciones de polimerización de olefinas. En algunas realizaciones, el metal de más alta respuesta al hidrógeno está presente en cantidades de 0,1 a 0,8 por ciento en peso, en realizaciones preferentes dicho metal es hafnio. El metal de más baja respuesta al hidrógeno está presente en cantidades de 0,5 a 3,0 por ciento en peso, en realizaciones preferentes dicho metal es titanio. Este sistema de catalizador es catalíticamente eficaz para producir un producto de distribución bimodal de peso molecular que contiene de 0,05 a 0,95 por ciento en peso del componente de mayor peso molecular. En un producto típico de este catalizador, se produce aproximadamente 20 por ciento en peso de polietileno por los sitios de hafnio, y se produce aproximadamente 80 por ciento por los sitios de titanio.

Los catalizadores de la presente invención pueden producir polímeros olefínicos en un amplio intervalo de pesos moleculares, estando caracterizada la distribución de peso molecular por una cola de alto peso molecular que se extiende en el intervalo de peso molecular de 10^6 a 10^7 . El componente de alto peso molecular está mezclado de modo uniforme a nivel molecular con el componente de menor peso molecular. Tales resinas son difíciles, si no imposible, de obtener por medio de un procedimiento de mezcla en estado fundido con otro reactor. La cola adicional de polímero de alto peso molecular que se origina por el uso de las composiciones de catalizador de la invención aumenta de forma deseable la resistencia en estado fundido de la resina entre otros beneficios. Como se ha citado antes, la relación de los diferentes componentes metálicos del catalizador puede variar en el intervalo antes divulgado para producir productos olefínicos con propiedades físicamente deseadas de forma específica adecuados para usos finales particulares.

Más en particular, los catalizadores que tienen una relación molar de metal, $Mg_x/Ti/Hf_y$, donde x es un número de 1 a 6, preferentemente de 3 a 5, e y es un número de 2 a 5, preferentemente de 2 a 4 son especialmente adecuados para la preparación de poliolefinas de alto peso molecular, en especial resinas de etileno/1-buteno, etileno/1-hexeno y etileno/1-octeno. Tales resinas son muy deseables para uso en aplicaciones de hojas y películas. Los catalizadores para uso en esta aplicación también poseen una alta productividad del catalizador y buena respuesta al agente de transferencia de hidrógeno.

En productos con distribución bimodal de peso molecular, la fracción en peso del componente HMW estará en el intervalo de 0,05 a 0,95, más preferentemente de 0,10 a 0,90 para aplicaciones que requieren resinas con una distribución de peso molecular ancha. El índice de fluidez (FI) del producto de peso molecular bimodal estará en el intervalo de 2 a 100. Si el producto de peso molecular bimodal tiene un FI menor de 2, el FI es demasiado bajo para poder ser procesable. Por otro lado, si el FI del polímero en conjunto es demasiado alto, entonces disminuyen las propiedades de tenacidad del producto. Por ello, es necesario controlar el FI del polímero en el reactor de polimerización. Los valores de Relación de fluidez en masa fundida (MFR) están preferentemente en el intervalo de 30 a 250. Menores valores de MFR indican polímeros con distribución de peso molecular relativamente estrecha.

Las condiciones de polimerización se refieren por lo general a temperatura, presión, contenido en monómero (incluyendo la concentración de comonómero), concentración del catalizador, concentración del cocatalizador, concentración del activador y similares, que influyen en el peso molecular del polímero producido. El peso molecular promedio en peso (M_w) de un homopolímero, copolímero u otro interpolímero se puede medir por cromatografía de exclusión molecular como se describe en la patente de Estados Unidos número 5.272.236. Para polímeros o interpolímeros de etileno, un procedimiento para determinar el peso molecular es medir el índice de fluidez en masa

fundida de acuerdo con la norma ASTM D-1238 Condición 190 °C/2,16 kg (antiguamente conocida como "Condición E" y también conocido como "I₂"). En general, el índice de fluidez en masa fundida (I₂) está relacionado inversamente con el peso molecular de un polímero de etileno. A mayor peso molecular, menor índice de fluidez en masa fundida (I₂), aunque la relación no es necesariamente lineal. Otra medida usada para caracterizar el peso molecular de polímeros de etileno implica medir el índice de fluidez en masa fundida con un peso mayor de acuerdo con la norma ASTM D-1238, Condición 190 °C/21,6 kg (antiguamente conocida como "Condición F" y también conocido como "I₂₁"). La Relación de Fluidez en Masa Fundida (MFR) se define en el presente documento como la relación del índice de fluidez (FI o I₂₁) dividido por el índice de fluidez en masa fundida (I₂), es decir, I₂₁/I₂. La distribución de peso molecular es el peso molecular promedio en peso (M_w) dividido por el peso molecular promedio en número (M_n), es decir, M_w/M_n.

Los agentes de transferencia de cadena o telógenos se usan para controlar el índice de fluidez en masa fundida en un proceso de polimerización. La transferencia de cadena implica la terminación del crecimiento de las cadenas de polímero, limitando de este modo el peso molecular final del material polimérico. Los agentes de transferencia de cadena son de forma típica donantes de átomos de hidrógeno que reaccionan con una cadena polimérica en crecimiento y detienen la reacción de polimerización de dicha cadena. Estos agentes pueden ser de diferentes tipos, desde hidrocarburos saturados o hidrocarburos no saturados hasta aldehídos, cetonas o alcoholes, incluyendo hidrógeno y alquil aluminios. Controlando la concentración del agente de transferencia de cadena seleccionado se puede controlar la longitud de las cadenas de polímero y, por ello, el peso molecular promedio en peso, M_w. El índice de fluidez en masa fundida (I₂) de un polímero, que está relacionado con el M_w, se controla del mismo modo.

Después de la donación de un átomo de hidrógeno, el agente de transferencia de cadena puede reaccionar con los monómeros, o con oligómeros o polímeros ya formados, para comenzar una nueva cadena. Esto significa que en las cadenas de polímero se introduce cualquier grupo funcional presente en los agentes de transferencia de cadena, por ejemplo, grupos carbonilo de aldehídos y cetonas.

Mediante una reacción de copolimerización se puede incorporar también en la cadena de polímero un gran número de agentes de transferencia de cadena, por ejemplo, propileno y 1-buteno, que tienen un enlace olefínicamente insaturado. Esto conduce por lo general a la formación de ramificaciones de cadena cortas de grupos metilo y etilo, respectivamente, lo que reduce la densidad de los polímeros obtenidos. El agente de transferencia de cadena puede ser hidrógeno, agua o dióxido de carbono. En una realización preferencia, el agente de transferencia de cadena es hidrógeno.

Las olefinas se polimerizan con catalizadores como los descritos antes por cualquier proceso adecuado. Tales procesos incluyen polimerizaciones llevadas a cabo en suspensión, en solución o en fase gas. Se prefieren las reacciones de polimerización en fase gas, por ejemplo, las que tienen lugar en reactores de lecho agitado y, en especial, reactores de lecho fluidizado. La polimerización se lleva a cabo a temperaturas relativamente bajas, por ejemplo, de 30 a 115 °C. Preferentemente, las presiones de polimerización son menores de 70 MPa (10 000 psi), preferentemente menores de 7 MPa (1000 psi) y lo más preferentemente, en el intervalo de 0,7 a 2,8 MPa (100 a 400 psi).

Un procedimiento particularmente deseable para producir polímeros de polietileno es un reactor en lecho fluido. Dicho reactor y los medios para operar el mismo se describen Nowlin et al, patente de Estados Unidos número 4.481.301. El polímero producido en dicho reactor contiene las partículas de catalizador puesto que el catalizador no se separa del polímero. El peso molecular del polímero se puede controlar de una forma conocida, por ejemplo, usando hidrógeno. La temperatura del reactor, aunque afecta al peso molecular promedio tanto de los componentes LMW como HMW, es efectiva principalmente cambiando el fraccionamiento de la resina producto. Un índice de fluidez y una relación de fluidez en masa fundida diferentes es una consecuencia de este cambio en el fraccionamiento, disminuyendo de forma típica el índice de fluidez y aumentando de forma típica la MFR con un aumento en el fraccionamiento del componente HMW. Con un catalizador de Ziegler-Natta de hafnio y titanio, las productividades aparentes de catalizador de los componentes catalizadores de titanio y hafnio difieren de modo que un aumento en la temperatura del reactor aumenta la productividad del componente catalizador de Ti de LMW mucho más que la del componente catalizador de hafnio, disminuyendo así el fraccionamiento de resina en productos preparados a mayores temperaturas. La temperatura del proceso varía de 30 a 115 °C, más preferentemente de 75 a 100 °C.

Cuando se emplea un reactor de lecho fluidizado, el agente de transferencia de cadena se puede introducir por separado. El agente de transferencia de cadena se añade de forma continua al reactor. En presencia del catalizador descrito antes, el agente de transferencia de cadena disminuye predominantemente el peso molecular promedio del componente LMW mientras que tiene un menor efecto significativo sobre el componente HMW. El agente de transferencia de cadena también disminuye en cierto grado la fracción en peso del componente HMW, provocando que aumente la fracción relativa en peso del componente LMW; la disminución del componente HMW aumenta el FI de resina de distribución de peso molecular amplia o bimodal. La cantidad de agente de transferencia de cadena puede variar de 0,7 a 700 ppmv (en base al volumen del reactor), de preferencia de 100 000 a 500 000 ppmv. Cuando se emplea H₂ como agente de transferencia de cadena, la relación de concentración de hidrógeno/etileno varía de 0,000001 a 3; en general se ha empleado de 0,0001 a 2 en un reactor de lecho fluido en fase gas. Aunque el agente de transferencia de cadena se puede añadir por separado, éste también se puede añadir como una

mezcla, una alimentación conjunta con etileno. La presencia de agente de transferencia de cadena actúa aumentando el FI al menos un 10 por ciento. El aumento del FI depende de la cantidad empleada de agente de transferencia de cadena en la composición del sistema de catalizador. Los incrementos en el FI pueden variar de 10 a 2000 por ciento, preferentemente 20 a 500 por ciento sobre el de una resina producida en ausencia de agente de transferencia de cadena.

Los polímeros se producen a partir de monómeros seleccionados de etileno, propileno, 1-buteno, 1-hexeno, 1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-octeno, 1-deceno, vinilciclohexeno, estireno, etilideno norborneno, norbornadieno, 1,3-butadieno, 1,5-hexadieno, 1,7-octadieno, 1,9-decadieno, o una combinación de los mismos. Los polímeros pueden ser homopolímeros de etileno o copolímeros de etileno con una o más alfa-olefinas C₃-C₂₀. Así, son posibles copolímeros que tienen dos unidades de monómero, así como terpolímeros que tienen tres unidades de monómero. Ejemplos particulares de tales polímeros incluyen copolímeros de etileno/1-buteno, copolímeros de etileno/1-hexeno, copolímeros de etileno/1-octeno, copolímeros de etileno/4-metil-1-penteno, terpolímeros de etileno/1-buteno/1-hexeno, terpolímeros de etileno/propileno/1-hexeno, terpolímeros de etileno/propileno/1-buteno. Cuando se emplea como comonómero propileno, el copolímero de polietileno de baja densidad lineal resultante tiene preferentemente al menos un comonómero de alfa-olefina distinto que tiene al menos cuatro átomos de carbono en una cantidad de al menos 1 por ciento en peso del polímero. Por consiguiente, son posibles copolímeros de etileno/propileno, pero no preferentes. El comonómero más preferente es 1-hexeno.

El término "lineal" tal como se usa en el presente documento, significa que el polímero de etileno no tiene ramificaciones de cadena largas. Es decir, las cadenas de polímero que comprenden el polímero de etileno lineal a granel tienen ausencia de ramificaciones de cadena largas, como por ejemplo los polímeros tradicionales de polietileno lineal de baja densidad, o polímeros de polietileno lineal de alta densidad preparados usando procesos de polimerización de Ziegler (por ejemplo, la patente de Estados Unidos número 4.076.698 (Anderson et al.)), denominados a veces polímeros heterogéneos. El término "lineal" no se refiere a polietileno ramificado de alta presión a granel, copolímeros de etileno/acetato de vinilo, o copolímeros de etileno/alcohol vinílico que son conocidos por los expertos en la técnica por tener numerosas ramificaciones de cadena largas. El término "lineal" también se refiere a polímeros preparados usando procedimientos de polimerización con distribución uniforme de la ramificación, a veces denominados polímeros homogéneos, que incluyen MWD (por ejemplo aproximadamente 2) preparados usando catalizadores de un solo sitio. Tales polímeros homogéneos o de ramificación uniforme incluyen los preparados como se describe en la patente de Estados Unidos número 3.645.992 (Elston) y los preparados usando los denominados catalizadores de un solo sitio en un reactor discontinuo, que tienen concentraciones relativamente altas de etileno (como se describe en la patente de Estados Unidos número 5.026.798 (Canich) o en la patente de Estados Unidos número 5.055.438 (Canich)) o los preparados usando catalizadores de geometría restringida en un reactor discontinuo que también tiene concentraciones de olefina relativamente altas (como se describe en la patente de Estados Unidos número 5.064.802 (Stevens et al.) o en el documento EP 0 416 815 A2 (Stevens et al.). Los polímeros homogéneos uniformemente ramificados son los polímeros en los que el comonómero está distribuido al azar en una molécula o cadena dada de interpolímero, y en los que prácticamente todas las moléculas de interpolímero tienen la misma relación etileno/comonómero en dicho interpolímero, pero estos polímeros tienen también ausencia de ramificaciones de cadena largas como, por ejemplo, ha desvelado Exxon Chemical en su artículo en Tappi Journal de febrero de 1992.

Idealmente, un esquema de control basado en un modelo determina las condiciones aproximadas de reacción para conseguir las MFR e índices de fluidez deseados. Usando ecuaciones para determinar la relación de productividad del catalizador, se fijan las condiciones para obtener el índice de fluidez en masa fundida deseado. De forma típica, la temperatura se ajusta para ajustar de forma precisa la MFR. Entonces, usando ecuaciones para determinar la respuesta a un agente de transferencia de cadena, se ajusta la concentración de agente de transferencia de cadena para conseguir el índice de fluidez deseado. De forma típica, se usará la concentración de agente de transferencia de cadena como variable de ajuste final, puesto que su concentración tiene muy poco efecto sobre la relación de fluidez en masa fundida para pequeñas desviaciones. Por el contrario, pequeños cambios en la temperatura del reactor cambian tanto el índice de fluidez como la MFR de la resina. En una realización preferente, la temperatura se ajusta antes de la concentración del agente de transferencia de cadena. En una realización alternativa, se pueden ajustar la concentración del agente de transferencia de cadena antes que la temperatura.

El índice de fluidez del polímero varía de 2 a 100, preferentemente de 20 a 40, y más preferentemente de 5 a 10. La relación de fluidez en masa fundida del polímero varía de 30 a 250, preferentemente de 75 a 180, y más preferentemente de 100 a 150.

Los siguientes ejemplos ejemplifican algunas realizaciones de la invención. Estos no limitan la invención que se describe y reivindica en el presente documento. Todos los números de los ejemplos son valores aproximados.

Ejemplos

El siguiente procedimiento produjo los catalizadores usados en los siguientes ejemplos. Se pueden encontrar detalles específicos de los catalizadores en las descripciones de los ejemplos. Se colocaron dicloruro de magnesio, tricloruro de titanio complejado con tricloruro de aluminio y tetracloruro de hafnio en un matraz de fondo redondo seco. La relación molar de Mg:Ti:Hf fue 3:1:2. Se añadió etanol anhidro al matraz y se colocó éste en un baño de

aceite ajustado a 100 °C. Se llevaron a reflujo los contenidos durante 3 horas produciendo una mezcla de reacción de color azul transparente. La solución se enfrió hasta temperatura ambiente. Se colocó sílice de pirólisis, con un tratamiento superficial de silano, en un frasco seco que se selló con un *septum*. El frasco se purgó con nitrógeno durante aproximadamente 30 minutos y se transfirió la mezcla de reacción fría al frasco. Se colocó el frasco en un rodillo hasta que la solución y la sílice se mezclaron uniformemente. La mezcla resultante se secó por pulverización bajo atmósfera de nitrógeno, el polvo seco se recuperó y almacenó en condiciones inertes.

Dentro de una caja seca se colocó la mezcla en un matraz seco con una barra de agitación. Se retiró el matraz sellado de la caja seca y se conectó a una línea de nitrógeno, condensador y embudo de adición. Se añadió hexano al matraz para formar una suspensión. Mientras se agitaba el matraz en un baño de hielo, se añadieron equivalentes de una solución en hexano al 25% de sesquicloruro de etil aluminio (EASC), gota a gota al matraz mediante el embudo de adición, formando una composición marrón oscuro que tenía una relación molar de Al/Hf de 5. Se colocó el matraz en un baño de aceite ajustado a 100 °C y se llevó el contenido a reflujo durante dos horas. Se interrumpió la agitación, se retiró el matraz del baño de aceite y se dejó que llegara hasta temperatura ambiente. El producto sólido se depositó en el fondo del matraz y el líquido sobrenadante se separó por decantación. El producto sólido se lavó tres veces con hexano y se secó a presión reducida.

Ejemplo 1

Se usó un catalizador que comprende hafnio, preparado como antes, para polimerizar etileno en un reactor de lecho fluidizado en fase gas. El catalizador tenía una carga de Ti de 2,87 por ciento en peso. Se activó el catalizador con un cocatalizador de tri-isobutil aluminio. Con una presión parcial del reactor de etileno de aproximadamente 0,945 MPa absolutos (135 psia), una temperatura del reactor de aproximadamente 85 °C, y una presión parcial de hidrógeno de aproximadamente 0,658 MPa absolutos (94 psia), se preparó un producto con un I_{21} de aproximadamente 27 g/10 min y una MFR (I_{21}/I_2) de aproximadamente 86. En un experimento posterior con una presión parcial de etileno de aproximadamente 0,945 MPa absolutos (135 psia), una temperatura del reactor de aproximadamente 77,5 °C, y una presión parcial de hidrógeno de aproximadamente 1,043 MPa absolutos (149 psia), se preparó un producto con un I_{21} de aproximadamente 14 g/10 min y una MFR de aproximadamente 197. Otro experimento, con una presión parcial de etileno de aproximadamente 0,945 MPa absolutos (135 psia), una temperatura del reactor de aproximadamente 79 °C, y una presión parcial de hidrógeno de aproximadamente 1,11 MPa absolutos (159 psia) dio un producto con un I_{21} de aproximadamente 24 g/10 min y una MFR de aproximadamente 170. Estos resultados se resumen en la Tabla 1.

Tabla 1 - Diversos experimentos cambiando la MFR con la temperatura del reactor.

Experimento	T(°C)	MPa absolutos (psia) de C ₂ H ₄	MPa absolutos (psia) de H ₂	I_{21} (g/10 min)	MFR (I_{21}/I_2)
1	85	0,945 (135)	0,658 (94)	27	86
2	77,5	0,945 (135)	1,043 (149)	14	197
3	79	0,945 (135)	1,113 (159)	24	170

Los Experimentos 1 y 3 demuestran el esquema de control coordinado, en el que la temperatura y la concentración de hidrógeno se usan para variar la MFR, manteniendo un índice de fluidez muy similar.

Ejemplo 2

Se usó un catalizador que comprende titanio y hafnio, preparado como antes, para polimerizar etileno en un reactor de lecho fluidizado en fase gas. El catalizador tenía una carga de Ti de 2,49 por ciento en peso. Se activó el catalizador con un cocatalizador de tri-isobutil aluminio. Con una presión parcial del reactor de etileno de aproximadamente 1,05 MPa absolutos (150 psia), una temperatura del reactor de aproximadamente 83 °C, y una presión parcial de hidrógeno de aproximadamente 0,644 MPa absolutos (92 psia), se preparó un producto con un I_{21} de aproximadamente 14 g/10 min y una MFR de aproximadamente 145. En un segundo experimento, la presión parcial de etileno se mantuvo a aproximadamente 1,05 MPa absolutos (150 psia), la temperatura del reactor se mantuvo a aproximadamente 83 °C, y se consiguió una presión parcial de hidrógeno de aproximadamente 0,0574 MPa absolutos (82 psia). El producto preparado en este proceso tenía un I_{21} de aproximadamente 10,4 g/10 MPa absolutos min y una MFR de aproximadamente 150. Estos datos se resumen en la Tabla 2.

Tabla 2 - Experimentos cambiando la concentración de hidrógeno

Experimento	MPa absolutos (psia) de H ₂	I_{21} (g/10 min)	MFR (I_{21}/I_2)
4	0,644 (92)	14	145
5	0,574 (82)	10	150

Ejemplo 3

Se usó un catalizador que comprende hafnio, preparado como antes, para polimerizar etileno en un reactor de lecho fluidizado en fase gas. El catalizador tenía una carga de Ti de 3,0 por ciento en peso. Se activó el catalizador con un cocatalizador de tri-isobutil aluminio. Con una relación hidrógeno/etileno de 0,9, una temperatura del reactor de aproximadamente 85 °C, se preparó un producto con un I_{21} de aproximadamente 58,5 g/10 min y una MFR (I_{21}/I_2) de aproximadamente 69,6. En un experimento posterior con una relación hidrógeno/etileno de 0,3, una temperatura del reactor de aproximadamente 85 °C, se preparó un producto con un I_{21} de aproximadamente 6,96 g/10 min y una MFR de aproximadamente 82,9. Estos resultados se resumen en la Tabla 3. La Fig. 1 es un solapamiento de representaciones gráficas de GPC de los polímeros obtenidos en los Ejemplos 6 y 7. El desplazamiento de la gráfica a la derecha indica un cambio en el peso molecular.

Tabla 3 - Efecto de la relación hidrógeno/etileno

Experimento	H ₂ /C ₂	T (°C)	PM de HMW	PM de LWM	Porcentaje de fraccionamiento de HMW	I_{21} (g/10 min)	MFR (I_{21}/I_2)
6	0,9	85	739072	63799	19,7	58,5	69,6
7	0,3	85	824200	122582	24,3	6,96	82,9

Ejemplo 4

Se usó un catalizador que comprende hafnio y titanio, preparado como antes, para polimerizar etileno en un reactor de lecho fluidizado en fase gas. El catalizador tenía una carga de Ti de 3,11 por ciento en peso. Se activó el catalizador con un cocatalizador de tri-isobutil aluminio. Con una relación hidrógeno/etileno de 1,15, una temperatura del reactor de aproximadamente 80,5 °C, se preparó un producto con un I_{21} de aproximadamente 22,4 g/10 min y una MFR (I_{21}/I_2) de aproximadamente 185. En un experimento posterior con una relación hidrógeno/etileno de 1,15, una temperatura del reactor de aproximadamente 82,5 °C, se preparó un producto con un I_{21} de aproximadamente 36,1 g/10 min y una MFR de aproximadamente 130. Estos resultados se resumen en la Tabla 4. La Fig. 2 es un solapamiento de representaciones gráficas de GPC de los polímeros obtenidos en los Ejemplos 8 y 9. La Fig. 2 muestra que el peso molecular de los polímeros no cambia, pero la relación de HMW a LWM (es decir, el fraccionamiento) cambió cuando variaba la temperatura del reactor.

Tabla 4 - Efecto de la temperatura

Experimento	H ₂ /C ₂	T (°C)	PM de HMW	PM de LWM	Porcentaje de fraccionamiento de HMW	I_{21} (g/10 min)	MFR (I_{21}/I_2)
8	1,15	80,5	972382	61085	30,6	22,4	185
9	1,15	82,5	991576	64332	22,8	36,1	130

Estos experimentos proporcionan un ejemplo de uso de la relación molar hidrógeno/etileno para ajustar de forma precisa el índice de fluidez de una resina una vez que se ha fijado la MFR por la temperatura del reactor. Pequeñas variaciones de la concentración de hidrógeno no alteran de forma significativa la MFR de la resina.

Como se ha demostrado antes, las realizaciones de la invención proporcionan un procedimiento para preparar un polímero con un índice de fluidez en masa fundida y una velocidad de flujo del fundido objetivos. El procedimiento ofrece la flexibilidad de controlar ambas propiedades usando determinadas condiciones de polimerización, a saber, la temperatura y la presión parcial de hidrógeno, de una forma coordinada. Ajustando estas condiciones, se observan efectos casi al instante en el índice de fluidez en masa fundida y en la velocidad de flujo del fundido. Este rápido control es ventajoso porque se puede evitar sustancialmente la existencia de polímero fuera de especificaciones. Otras ventajas y propiedades son evidentes para los expertos en la técnica.

Aunque la invención se ha descrito con un número limitado de realizaciones, estas realizaciones específicas no pretenden limitar el alcance de la invención que, por otro lado, se describe y reivindica en el presente documento. Existen modificaciones y variaciones de las realizaciones descritas. Se sobreentiende que los parámetros de los procesos de polimerización pueden variar, por ejemplo, en la temperatura, presión, concentración de monómero, concentración de polímero, presión parcial de hidrógeno y similares. Aunque algunas realizaciones se describen con referencia a un único catalizador, en modo alguno se excluye el uso de dos, tres, cuatro, cinco o más catalizadores de forma simultánea en un único reactor con capacidad similar o diferente para el peso molecular y/o la

incorporación de comonomero. En algunas realizaciones, los catalizadores también pueden incluir aditivos u otros modificadores. En otras realizaciones, los catalizadores no incluyen, o están sustancialmente exentos de, cualquier compuesto no enumerado en el presente documento. Por otro lado, existen variaciones y modificaciones de los mismos. Se apreciará que el proceso descrito en el presente documento se puede usar para preparar polímeros que también incorporen uno o más comonomeros adicionales. Aunque los procesos se describen comprendiendo una o más etapas, se sobreentiende que estas etapas pueden llevarse a la práctica en cualquier orden o secuencia, a menos que se indique de otro modo. Estas etapas se pueden combinar o separar. Finalmente, cualquier número divulgado en el presente documento se interpretará tiene un significado aproximado, independientemente de si en la descripción del número se usa o no la palabra "aproximado". Por último pero no menos importante, los catalizadores reivindicados no quedan limitados a los procesos descritos en el presente documento. Estos se pueden preparar por cualquier proceso adecuado. Las reivindicaciones adjuntas pretenden abarcar todas las citadas variaciones y modificaciones al estar dentro del alcance de la invención.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la preparación de poliolefinas con un índice de fluidez en masa fundida y una relación de fluidez en masa fundida objetivo, que comprende

- 5 poner en contacto uno o más monómeros olefínicos en un único reactor que contiene un sistema de catalizador bicomponente que comprende un primer componente catalizador y un segundo componente catalizador, caracterizado cada uno por una productividad de catalizador y una respuesta al agente de transferencia de cadena; estando caracterizado el único reactor por una concentración de agente de transferencia de cadena y una temperatura; teniendo la productividad del segundo componente catalizador una dependencia de la temperatura
 10 sustancialmente diferente de la del primer componente catalizador, tal como se expresa por una relación diferencial de productividad, Δ_p , de al menos 5, estando definida Δ_p como sigue:

$$\Delta_p = \frac{\rho_2^{90^\circ\text{C}} - \rho_2^{70^\circ\text{C}}}{\rho_1^{90^\circ\text{C}} - \rho_1^{70^\circ\text{C}}}$$

- donde $\rho_2^{90^\circ\text{C}}$ es la productividad del catalizador del segundo componente catalizador a 90 °C, $\rho_2^{70^\circ\text{C}}$ es la productividad del catalizador del segundo componente catalizador a 70 °C, $\rho_1^{90^\circ\text{C}}$ es la productividad del catalizador
 15 del primer componente catalizador a 90 °C, y $\rho_1^{70^\circ\text{C}}$ es la productividad del catalizador del primer componente catalizador a 70 °C;

- la respuesta al agente de transferencia de cadena del segundo componente catalizador que tiene una sensibilidad sustancialmente diferente de la del primer componente catalizador; estando caracterizada la diferencia en la respuesta al agente de transferencia de cadena de los dos componentes del catalizador por una relación diferencial
 20 de respuesta, Δ_H , de al menos 5 y que se define como sigue:

$$\Delta_H = \frac{MW_2^{[H]1} - MW_2^{[H]2}}{MW_1^{[H]1} - MW_1^{[H]2}}$$

- donde $MW_2^{[H]1}$ es el peso molecular del polímero producido por el segundo componente catalizador a una concentración de agente de transferencia de cadena de $[H]_1$, $MW_2^{[H]2}$ es el peso molecular del polímero producido por el segundo componente catalizador a una concentración de agente de transferencia de cadena de $[H]_2$, $MW_1^{[H]1}$
 25 es el peso molecular del polímero producido por el primer componente catalizador a una concentración de agente de transferencia de cadena de $[H]_1$, $MW_1^{[H]2}$ es el peso molecular del polímero producido por el primer componente catalizador a una concentración de agente de transferencia de cadena de $[H]_2$, y $[H]_2$ es tres veces $[H]_1$

- efectuar la polimerización de los monómeros olefínicos para producir un polímero de olefina caracterizado por un índice de fluidez en masa fundida I_2 y una relación de fluidez en masa fundida, I_{21}/I_2 ; y
 30 ajustar la temperatura de reacción y la concentración de agente de transferencia de cadena de una forma coordinada para conseguir el índice de fluidez en masa fundida y la relación de fluidez en masa fundida objetivo, donde el agente de transferencia de cadena es hidrógeno.

2. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el primer componente catalizador produce una fracción de alto peso molecular (HMW) del polímero, y el segundo componente catalizador produce una fracción de bajo peso molecular (LMW) del polímero.
 35

3. El procedimiento de la reivindicación 2, en el que el polímero comprende no más de 50 por ciento en peso de la fracción HMW.

4. El procedimiento de la reivindicación 2, en el que el polímero comprende no más de 30 por ciento en peso de la fracción HMW.

- 40 5. El procedimiento de la reivindicación 2, en el que el polímero comprende no más de 10 por ciento en peso de la fracción HMW.

6. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la relación en peso del primer componente catalizador al segundo componente catalizador permanece sustancialmente igual durante el proceso de polimerización.

- 45 7. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que durante todo el proceso de polimerización no se introduce catalizador de aporte del primer componente catalizador o del segundo componente catalizador.

8. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el ajuste de temperatura se lleva a cabo antes del ajuste de la concentración de hidrógeno.
9. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la productividad del primer componente catalizador permanece igual en un intervalo de temperatura de 70 °C a 90 °C.
- 5 10. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la productividad del primer componente catalizador aumenta en no más de un 10 por ciento en un intervalo de temperatura de 70 °C a 90 °C.
11. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la productividad del primer componente catalizador aumenta no más de un 20 por ciento en un intervalo de temperatura de 70 °C a 90 °C.
- 10 12. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la productividad del segundo componente catalizador aumenta al menos un 30 por ciento en un intervalo de temperatura de 70 °C a 90 °C.
13. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la productividad del segundo componente catalizador aumenta al menos un 50 por ciento en un intervalo de temperatura de 70 °C a 90 °C.
14. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que Δ_p es al menos 10.
15. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que Δ_p es al menos 50.
- 15 16. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que Δ_p es al menos 100.
17. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la concentración de hidrógeno se expresa como una concentración relativa caracterizada como relación molar de hidrógeno a etileno, y $[H]_1$ está caracterizada como una relación molar de hidrógeno a etileno de 0,3.
18. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que Δ_H es al menos 10.
- 20 19. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que Δ_H es al menos 50.
20. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que Δ_H es al menos 100.
21. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el sistema de catalizador bicomponente comprende un catalizador de Ziegler-Natta y un catalizador de un único sitio.
- 25 22. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el sistema de catalizador bicomponente comprende dos catalizadores de Ziegler-Natta diferentes.
23. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el sistema de catalizador bicomponente comprende dos catalizadores de un único sitio diferentes.
24. El procedimiento de la reivindicación 22, en el que el primer catalizador de Ziegler-Natta comprende Ti y el segundo catalizador de Ziegler-Natta comprende Hf.
- 30 25. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que los monómeros olefínicos se seleccionan de etileno, propileno, 1-buteno, 1-hexeno, 1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-octeno, 1-deceno, vinilciclohexeno, estireno, etilideno-norborneno, norbornadieno, 1,3-butadieno, 1,5-hexadieno, 1,7-octadieno, 1,9-decadieno, o una combinación de los mismos.

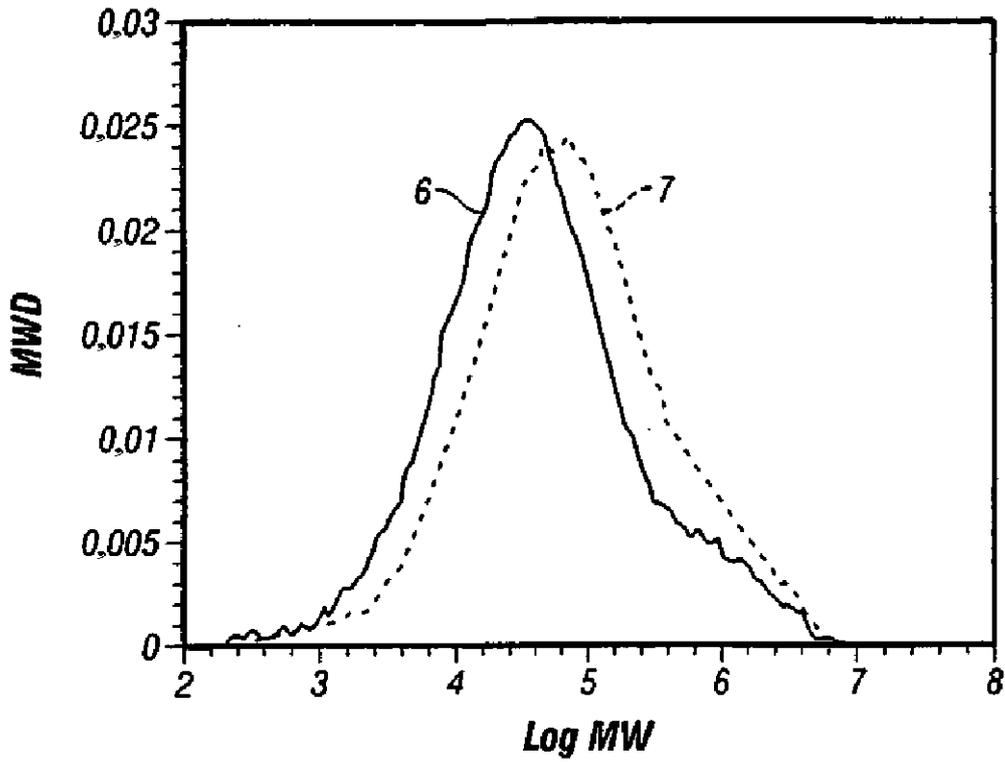


FIG. 1

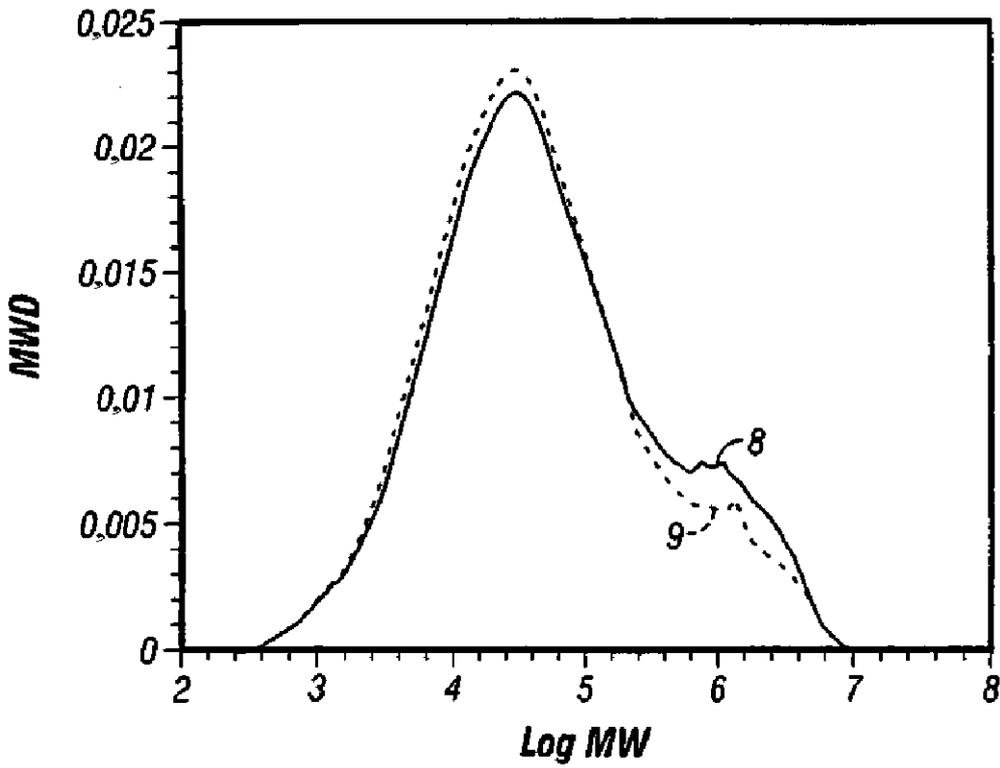


FIG. 2